

TD1b : Acides et bases, suite

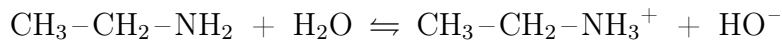
19. a) Selon la théorie de Brønsted, un acide est une espèce chimique capable de libérer un proton, et une base est une espèce chimique capable de capturer un proton.

L'éthanamine $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ peut capter un proton, au niveau du doublet libre de l'azote, dans le groupe fonctionnel amino. C'est donc une base, comme toutes les amines, la plus simple étant l'ammoniaque.

Le pK_a du couple acide/base de l'éthanamine vaut 10,7 : $pK_a < pK_e$ il s'agit donc d'une base faible.

b) L'acide conjugué de l'éthanamine est l'ion éthanammonium : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH}_3^+$.

c) La dissociation de l'éthanamine dans l'eau s'écrit :



d) La constante d'équilibre de cette réaction est la constante de basicité du couple :

$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH}_3^+]_{\text{eq}} [\text{HO}^-]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH}_2]_{\text{eq}}} = \frac{K_e}{K_a}$$

$$\text{ssi } K_b = 10^{pK_a - pK_e}$$

Application numérique : $K_b = 5,01 \cdot 10^{-4}$.

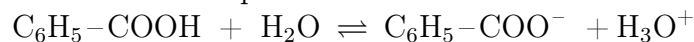
e) De l'ammoniaque ou de l'éthanamine, la base la plus forte est caractérisée par le pK_a le plus haut, or :

$$pK_a(\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH}_3^+/\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH}_2) > pK_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3)$$

Donc l'éthanamine est la base la plus forte.

20. a) Le pK_a de l'acide benzoïque vaut 4,2. C'est donc un acide faible.

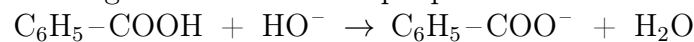
b) La dissociation de l'acide benzoïque dans l'eau s'écrit :



c) La constante d'acidité, constante d'équilibre de la réaction de dissociation, s'écrit :

$$K_a = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{-COO}^-]_{\text{eq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}]_{\text{eq}}} = 10^{-pK_a}$$

21. a) La réaction de titrage de l'acide benzoïque par la soude s'écrit :



b) À l'équivalence, le réactif titré a été totalement neutralisé par le réactif titrant (ici la soude) apporté. Les coefficients stœchiométriques valent 1, on a donc égalité des quantités de matière :

$$C_0 V_1 = C_B V_{B,E} \quad \text{ssi } C_0 = \frac{C_B V_{B,E}}{V_1}$$

Application numérique : $C_0 = 8,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

c) La masse m_0 d'acide pur en solution s'écrit :

$$m_0 = M_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}} n_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}} = M_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}} c_0 V_0$$

Application numérique : $m_0 = 0,26 \text{ g}$.

d) Le pourcentage d'acide benzoïque dans les cristaux extraits de la boisson au cola s'écrit :

$$x = \frac{m_0}{m}$$

Application numérique : $x = 68\%$.

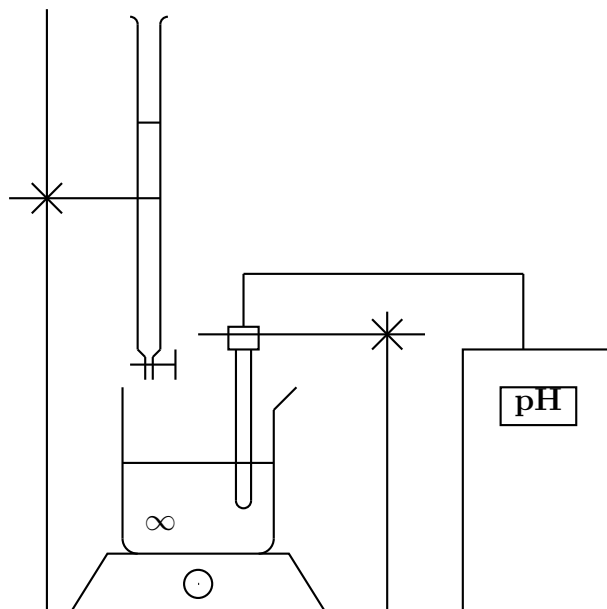
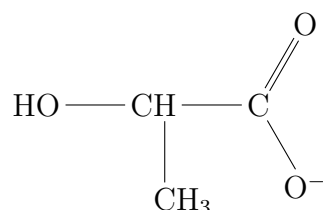
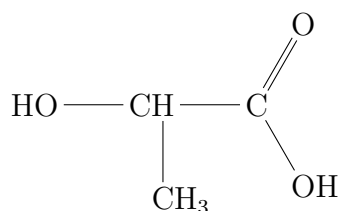
22. Le pH de la solution d'acide chlorhydrique (acide fort) vaut $pH = -\log c = 2$.

Le pH de la solution d'hydroxyde de sodium (base forte) vaut $pH = 14 + \log c = 12$.

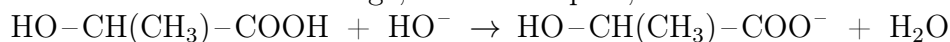
Le pH de la solution d'acide benzoïque (acide faible) est acide, mais supérieur au pH de la solution d'acide fort de même concentration : $pH = 3,1$.

23. a) Le lait testé a un $pH = 6,5 > pK_a$, donc la concentration de lactate est supérieure à la concentration d'acide lactique.

b) Voici les formules semi-développées de l'acide lactique (en haut) et de sa base conjuguée (en bas) :



d) L'équation de la réaction de titrage, totale et rapide, s'écrit :



e) Au début du dosage, $pH = 2,9 < pK_a$, l'espèce prédominante est donc l'acide lactique HA_{aq} .

f) Les deux espèces HA_{aq} et A^- sont présentes en quantité égale à $pH = pK_a = 3,9$, c'est-à-dire pour un volume de soude versé $V_B = 6,0 \text{ mL}$.

g) L'étude de la courbe de pH montre que l'équivalence est atteinte pour $V_B = 12 \text{ mL}$, ce qui est cohérent avec le volume à la demi-équivalence que nous venons de calculer.

À l'équivalence, l'espèce à titrer (acide lactique) en solution a été entièrement neutralisée par l'espèce titrante (soude). Avec les coefficients stœchiométriques de la réaction de dosage, la quantité de soude ajoutée est égale à la quantité d'acide lactique initialement présent :

$$c_A V_A = c_B V_{B,E} \quad \text{ssi} \quad c_A = \frac{c_B V_{B,E}}{V_A}$$

Application numérique : $c_A = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

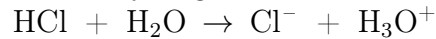
h) La concentration massique en acide lactique du lait testé vaut :

$$c_A^m = c_A M_A$$

Application numérique : $c_A^m = 1,08 \text{ g.L}^{-1}$. Ce lait est frais !

i) Le pH à l'équivalence vaut 8,5. La phénolphtaléine est donc l'indicateur coloré qui convient : la solution, incolore avant l'équivalence, se colorerait en rose à partir de l'équivalence.

24. a) La dissociation du chlorure d'hydrogène dans l'eau s'écrit :

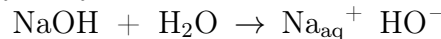


b) Le pH de la solution obtenue s'écrit :

$$pH = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log \left(\frac{n_{\text{HCl}}}{V} \right)$$

Application numérique : $pH = 5,95$.

25. a) La dissociation de l'hydroxyde de sodium dans l'eau s'écrit :



b) Le pH de la solution obtenue s'écrit :

$$pH = pK_e + \log [\text{HO}^-] = pK_e + \log \left(\frac{m_{\text{NaOH}}}{M_{\text{NaOH}} V} \right)$$

Application numérique : $pH = 9,62$.

c) Le pH de la solution fille s'écrit :

$$pH_f = pK_e + \log [\text{HO}^-]_f = pK_e + \log \left(\frac{[\text{HO}^-]}{10} \right) = pH - 1$$

C'est-à-dire : $pH_f = 8,62$.

26. a) La réaction entre le bromure d'hydrogène et la potasse s'écrit :



D'après l'énoncé, on peut supposer que les composés purs ont été introduits dans l'eau, donc la réaction ci-dessus est prépondérante sur les réactions de dissociation (sinon on aurait écrit la réaction entre H_3O^+ et HO^-).

b) Voici le tableau d'avancement de la réaction :

Avancement	HBr	KOH	Br ⁻	Na ⁺	H ₂ O
0	n_1	n_2	0	0	excès
x	$n_1 - x$	$n_2 - x$	x	x	excès
x_f	0	$n_2 - x_f$	x_f	x_f	excès

Comme $n_1 < n_2$, on a $x_f = n_1$.

c) Après que tout le bromure d'hydrogène a été neutralisé par la potasse, il reste de la potasse qui se dissocie (entièrement) dans l'eau. La solution obtenue est donc basique (avec un $pH = 10,7$).

27. a) Les concentrations massique c_m et molaire c de chlorure d'hydrogène dans la solution commerciale s'écrivent :

$$c_m = \frac{m_{HCl}}{V_{sol}} = \frac{m_{HCl}m_{sol}}{m_{sol}V_{sol}} = x\rho_{sol} = xd\rho_{eau}$$

$$c = \frac{c_m}{M_{HCl}} = \frac{xd\rho_{eau}}{M_{HCl}}$$

où x est la fraction massique de chlorure d'hydrogène dans la solution commerciale de densité d . Applications numériques : $c_m = 2,8 \cdot 10^2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ et $c = 7,7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

b) On effectue une dilution au $1/100^e$ de la solution commerciale. C'est une solution concentrée, donc : blouse, gants et lunettes indispensables. Si possible on se placera sous la hotte pour manipuler.

Matériel nécessaire :

- becher 100 mL ;
- becher 200 mL ;
- fiole jaugée 1 L ;
- pipette jaugée 10 mL ;
- pro-pipette ;
- eau distillée ;
- papier absorbant.

Manipulation :

1. rincer la verrerie avec un peu d'eau distillée et vider à l'évier ;
2. rincer le plus petit becher avec un peu de la solution commerciale et récupérer le rinçage dans le grand becher (qui devient la "poubelle" à acides) ;
3. verser un peu plus d'acide concentré que nécessaire dans le becher (environ 35 mL) ;
4. rincer la pipette avec un peu de solution concentrée et récupérer le rinçage dans le grand becher ;
5. verser de l'eau distillée dans la fiole (environ 500 mL) ;
6. prélever 10 mL exactement de solution concentrée du becher et verser dans la fiole ;
7. compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge ;
8. boucher et agiter un peu pour homogénéiser ;
9. apporter le contenu du grand becher à la poubelle adéquate (grand bidon étiqueté "ACIDES") ;
10. rincer pipette et bechers à l'eau distillée et essuyer.

c) Le pH de la solution diluée s'écrit :

$$pH = -\log c_a$$

où $c_a = c/100$. Application numérique : $pH = 1,1$.

28. Le produit "pH-plus" contient le solide ionique CaCO_3 , qui en se dissolvant dans l'eau libère la base faible CO_3^{2-} . La base se dissocie dans l'eau, rendant celle-ci plus basique. De même, le produit "pH-moins" contient le solide ionique NaHSO_4 , qui en se dissolvant dans l'eau libère l'acide HSO_4^- . L'acide se dissocie dans l'eau, rendant celle-ci plus acide.

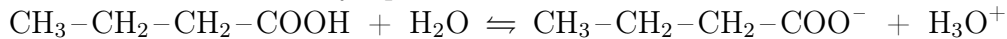
29. a) La base conjuguée de l'acide butanoïque est l'ion butanoate : $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}^-$.

b) Pour savoir si l'acide butanoïque est un acide fort ou faible, calculons la concentration en ions hydronium dans la solution obtenue :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-pH}$$

Application numérique : $[H_3O^+] = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$. Comme $[H_3O^+] < c$, on peut dire que l'acide butanoïque est un acide faible.

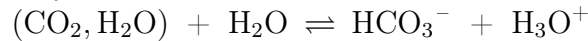
c) La dissociation de l'acide butyrique dans l'eau s'écrit :



30. a) À $25^\circ C$ l'eau pure a un $pH = 7$. On déduit des mesures effectuées que :

- l'eau du robinet est presque neutre (légèrement basique) ;
- l'eau d'Évian est basique ;
- l'eau de Perrier et l'eau distillée laissée à l'air libre sont acides.

b) La dissociation du dioxyde de carbone dans l'eau s'écrit :



c) L'eau de Perrier et l'eau laissée à l'air libre sont acides parce-qu'elles contiennent du dioxyde de carbone dissous, qui s'est partiellement dissocié, rendant ainsi l'eau acide.

31. a) Voici l'équation de la réaction chimique effectuée :



b) & c) L'avancement final x_f , le volume total V_t du mélange et l'avancement volumique c_f sont indiqués dans le tableau suivant, pour chaque expérience :

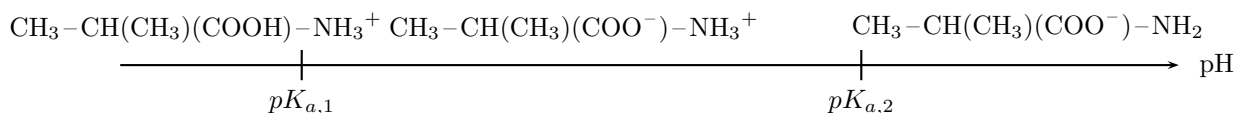
Exp.	V_A (mL)	c_A (mol/L)	V_B (mL)	c_B (mol/L)	$\Delta\theta$ ($^\circ C$)	x_f (mol)	V_t (mL)	c_f (mol/L)
1	100	0,10	100	0,10	2,2	$c_A V_A = c_B V_B = 10$	200	0,050
2	50	0,10	50	0,10	2,1	$c_A V_A = c_B V_B = 5$	100	0,050
3	50	1,0	100	1,0	3,2	$c_A V_A = 5$	150	0,033
4	100	1,0	50	1,0	3,2	$c_B V_B = 5$	150	0,033

d) Au vu des résultats, la variation de température dépend de l'avancement volumique c_f de la réaction.

32. a) La valine possède un groupe carboxyle $COOH$: c'est un acide carboxylique. Elle possède aussi une fonction amino, ici NH_2 : c'est une base de type amine.

b) Le groupe caractéristique responsable du plus petit pK_a est le groupe carboxyle.

c) Voici le diagramme de prédominance de la valine :



où $2 \leq pK_{a,1} \leq 4$ et $9 \leq pK_{a,2} \leq 11$.

d) Dans le blanc d'œuf ($pH \simeq 7,5$) on trouve majoritairement la forme amphotère de la valine : $CH_3-CH(CH_3)(COO^-)-NH_3^+$.

33. a) Un indicateur coloré de pH est un acide faible, dont les formes acide et basique absorbent différentes parties du spectre visible. Une solution aqueuse à laquelle on ajoute quelques gouttes d'indicateur coloré prend donc une teinte différente selon que son pH est dans le domaine de prédominance de la forme acide ou dans celui de la forme basique.

b) D'après les résultats, la zone de virage se situe à $6 \lesssim pH \lesssim 7$. Le pK_a du rouge de Crésol se situe donc dans cet intervalle.

34. a) L'acide conjugué de la méthylamine est l'ion méthylammonium $CH_3-NH_3^+$.

b) La relation entre pH , pK_a et concentrations de l'acide et de sa base conjuguée s'écrit :

$$pK_a = pH - \log \left(\frac{[CH_3-NH_2]_{eq}}{[CH_3-NH_3^+]_{eq}} \right)$$

c) D'après les informations collectées, le pK_a du couple méthylammonium/méthylamine vaut 10,7.

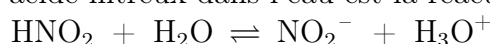
d) D'après l'équation écrite en b., pour que le pH de la solution soit égal à 9,7 ($= pK_a - 1$), il faut apporter une concentration (ou quantité de matière) d'acide 10 fois plus importante que la concentration (ou quantité de matière) apportée de base. Dans ce cas il faut donc apporter $n_A = 10n = 10 \text{ mmol}$ de méthylammonium.

35. On observe deux changements de teinte en fonction du pH des solutions, du bleu de thymol. Cet indicateur a donc 3 formes acido-basiques différentes : un diacide (couleur rose à $pH < 2$), un ampholyte (couleur jaune à $3 < pH < 7$) et une dibase (couleur bleue à $pH > 9$). On peut estimer les deux pK_a du bleu de thymol : $2 < pK_{a,1} < 3$ et $7 < pK_{a,2} < 9$.

36. Le tableau ci-dessous (avec les informations complétées en gras) montre les différents couples acide/base classés de l'acide le moins fort (en haut) au plus fort (en bas) :

Acide	Base	K_a	pK_a
NH_4^+	NH_3	$6, 3 \cdot 10^{-10}$	9,2
$C_2H_5CO_2H$	$C_2H_5CO_2^-$	$1, 3 \cdot 10^{-5}$	4,9
$C_6H_5NH_3^+$	$C_6H_5NH_2$	$2, 5 \cdot 10^{-5}$	4,6
HCO_2H	HCO_2^-	$1, 6 \cdot 10^{-4}$	3,8

37. a) La dissociation de l'acide nitreux dans l'eau est la réaction équilibrée :



b) Lors de la dissociation, les ions nitrite NO_2^- et hydronium H_3O^+ sont formés en quantités égales. La constante d'acidité du couple HNO_2/NO_2^- s'écrit donc :

$$K_a = \frac{[NO_2^-]_{eq} [H_3O^+]_{eq}}{[HNO_2]_{eq}} = \frac{[H_3O^+]_{eq}^2}{[HNO_2]_{eq}}$$

Application numérique : $K_a = 1, 6 \cdot 10^{-4}$.

c) On en déduit le pK_a du couple : $pK_a = -\log K_a$, i.e. $pK_a = 3, 8$.